

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ УНОСА ВОРКУТИНСКИХ ТЭЦ

Игнатъев Г.В., Шушков Д.А.

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар,
Iganatiev.grigoriy@gmail.com, dashushkov@geo.komisc.ru*

Зола и шлак относятся к многотоннажным промышленным отходам угольных теплоэлектроцентралей и теплоэлектростанций, занимают большие территории и негативно воздействуют на окружающую среду. Поэтому проблема утилизации золошлаковых отходов является весьма актуальной. Одним из решений данной проблемы является преобразование золы в перспективные сорбенты – цеолиты [Шушков и др., 2017; Kotova et al., 2016]. Альтернативный вариант – применение больших объемов данных отходов для получения керамических материалов. Многочисленные исследования показали возможность получения стеклокерамики и керамики из золы уноса с добавками природного сырья и техногенных отходов: кварца, глины, талька, битого стекла, доломита, отходов переработки буры и титана [Blisset, Rowson, 2012; Iyer, Scott, 2001; Yao et al., 2015]. Однако в литературе мало сведений о получении керамики с использованием только золы уноса [Erol et al., 2008a; Erol et al., 2008b]. В данной работе показана возможность получения керамики из золы уноса без добавления других компонентов и затравок, а также выявлены условия для получения материалов с оптимальными характеристиками прочности и водопоглощения.

Для экспериментов использовали золу уноса ТЭЦ-1 г. Воркуты крупностью менее 0.05 мм. Для приготовления образцов к 1.5 г золы добавляли 150 мкл дистиллированной воды и тщательно смешивали в ступке. Полученную смесь прессовали с помощью гидравлического пресса под давлением 7, 21 и 35 МПа и выдержке 5 мин. В результате получали таблетки цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 9–13 мм. Для прессования таблеток под давлением 35 МПа вместо воды использовали 5 %-ный поливиниловый спирт объемом 500 мкл. Перед спеканием спрессованные образцы сушили при температуре 103 °С в течение 8 ч для удаления влаги. Обжиг проводили в муфельной печи при температурах от 800 до 1250 °С (800, 900, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250 °С) в течение 2 ч. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин. Установлено, что спекание происходит при температурах выше 1050 °С.

Цвет. Исходная зола имеет светло-серый цвет. Керамика, полученная при температурах 1050–1100 °С, приобретает красновато-коричневый цвет, который придают оксиды железа (гематит). При температуре

1150 °С цвет становится коричневым, при температурах 1200–1250 °С темно-коричневым (шоколадным).

Химический состав. Рентгено-флюоресцентным анализом в исходной золе установлено наличие следующих компонентов (масс %): SiO_2 – 59.10; TiO_2 – 0.85; Al_2O_3 – 21.03; Fe_2O_3 _{общ} – 8.39; MnO – 0.07; MgO – 2.38; CaO – 3.80; Na_2O – 1.13; K_2O – 2.38; P_2O_5 – 0.15; SO_3 – 0.57, $\text{C}_{\text{орг}}$ – 0.88. При обжиге снижается содержание серы, что связано с выгоранием органической части золы (несгоревшими угольными частицами), и незначительно уменьшается содержание алюминия.

Фазовый состав. Рентгенофазовыми исследованиями в образце были выявлены кварц, муллит, магнетит и гематит. Широкий «горб» (область повышенного фона) на дифрактограмме в области 15–35 °2 θ указывает на присутствие аморфной фазы (вероятно, силикатного или алюмосиликатного стекла). В обожженных образцах снижается интенсивность рефлексов кварца, повышается – муллита, а также происходит образование кристобалита.

Линейная усадка. В интервале 1100–1150 °С наблюдаются уменьшение диаметра и высоты образцов, спрессованных при давлениях 7 и 21 МПа. Линейная усадка по диаметру составила 7.6–11.6 %, по высоте 8–12 %. Обжиг при 1200 °С и выше приводит к увеличению размеров образца с образованием внутренних пор, т.е. получается поризованная керамика. Диаметр возрастает на 2.6–4.8 %, высота на 1.1–8.7 %. Поведение образцов, полученных при давлении 35 МПа, несколько отличается: усадка зафиксирована только при 1100 °С, при повышении температуры диаметр таблетки увеличивается на 8.1 %, высота на 16.3 %.

Кажущаяся плотность, пористость, водопоглощение. Кажущаяся плотность образца, спрессованного при 7 МПа, возрастает с 1.5 до 2.0 г/см³ в температурном диапазоне 1050–1150 °С. С увеличением кажущейся плотности происходит значительное снижение открытой пористости и водопоглощения. Так, открытая пористость уменьшается в 20 раз (с 38 до 1.9 %), водопоглощение в 26 раз (с 25 до 0.9 %). Обжиг при 1200 °С и выше способствует образованию внутренних пор и, соответственно, снижению кажущейся плотности до 1.2 г/см³. Значение открытой пористости поризованной керамики составило 1.1–1.4 %, водопоглощения 0.8–1.1 %.

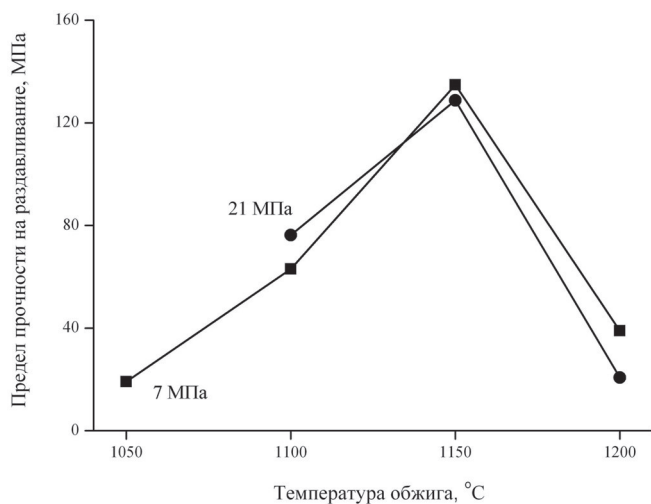


Рис. 1. Влияние температуры обжига и давления прессования на предел прочности на раздавливание

Прессование при давлениях 21 и 35 МПа позволяет увеличить кажущуюся плотность керамики, снизить открытую пористость и водопоглощение при заданной температуре обжига. Так, образец, полученный при давлении 35 МПа и температуре обжига 1100 °C, характеризуется довольно высокой кажущейся плотностью (2.46 г/см³) и низкими показателями открытой пористости и водопоглощения (0.4 и 0.2 %, соответственно).

Предел прочности на раздавливание. Результаты измерения предела прочности на раздавливание при разных температурах обжига и давлениях прессования показаны на рис. 1. Установлено, что температура обжига существенно влияет на предел прочности на раздавливание в отличие от давления прессования. Керамика, полученная при температуре обжига 1150 °C, характеризуется наибольшими значениями предела прочности на раздавливание.

Изучение проводимости в диапазоне частот от 100 Гц до 10 МГц показало, что керамика относится к диэлектрическим материалам, которые можно использовать в качестве изолятора в СВЧ технике (рис. 2).

Таким образом, при обжиге при температурах 1050–1250 °C из золы уноса ТЭЦ-1 г. Воркуты получены керамические материалы. При температурах 1200 °C и выше происходит увеличение размеров образцов (вспенивание) с образованием внутренних пор т.е. получается поризованная керамика. Показано, что давление прессования и температура обжига влияют на характеристики керамики: кажущуюся плотность, водопоглощение, открытую пористость, предел прочности на раздавливание. Керамика, полученная при температуре обжига 1150 °C, характеризуется наибольшими значениями кажущейся плотности и предела прочности на раздавливание и низкими показателями водопоглощения и открытой

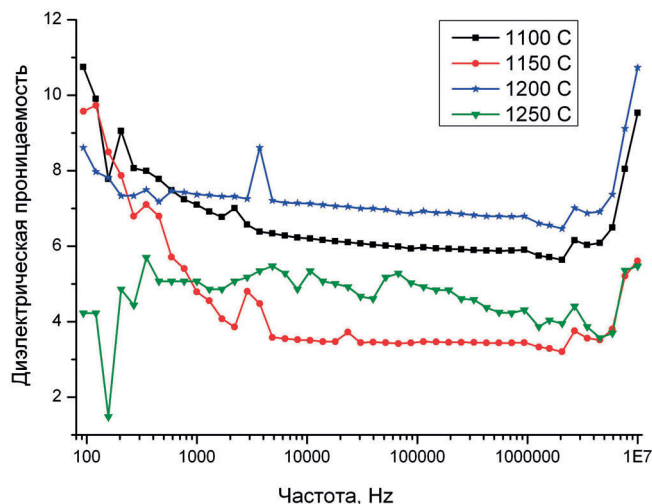


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости керамики от частоты

пористости. По своим технологическим характеристикам полученные материалы можно использовать для производства строительной керамики.

Авторы выражают благодарность ЦКП «Гео-наука» за помощь при проведении аналитических работ. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы УрО РАН (проект 18-5-5-44).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шушков Д.А., Котова О.Б., Шабалин И.Л., Ванг Ю. Синтез цеолитов из золы уноса воркутинских теплоэлектроцентралей и их сорбционные свойства // Минералогия техногенеза – 2017. Миасс: ИМин УрО РАН, 2017. С. 174–189.
2. Blisset R.S., Rowson N.A. A review of multi-component utilization of coal fly ash // Fuel. 2012. № 97. Pp.1–23.
3. Erol M., Kucukbayrak S., Ersoy-Mericboyu A. Comparison of the properties of glass, glass-ceramics and ceramics materials produced from coal fly ash // Fuel. 2008. V. 153. Pp. 418–425.
4. Erol M., Kucukbayrak S., Ersoy-Mericboyu A. Characterization of sintered coal fly ashes // Fuel. 2008. V. 87. Pp. 1334–1340.
5. Iyer R.S., Scott J.A. Power station fly ash – a review of value added utilization outside of the construction industry // Resources, Conservation and Recycling. 2001. V. 2001. Pp. 217–228
6. Kotova O.B., Shabalin I.N., Shushkov D.A., Kocheva L.S. Hydrothermal synthesis of zeolites from coal fly ash // Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics, 2016. Vol. 115, Issue 3. Pp. 152–157.
7. Yao Z.T., Ji X.S., Sarker P.K., Tang J.H., Ge L.Q., Xia M.S., Xi Y.Q. A comprehensive Review on the application of coal fly ash // Earth-Science Reviews. 2015. № 141. Pp. 105–121.